



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2000330328 A**(43) Date of publication of application: **30.11.00**

(51) Int. Cl.

**G03G 9/08
C01B 33/18**(21) Application number: **11369311**(22) Date of filing: **27.12.99**(30) Priority: **12.03.99 JP 11067178**(71) Applicant: **SHIN ETSU CHEM CO LTD**(72) Inventor:
**KUDO MUNEO
TANAKA MASAKI
SAKAZUME KATSUAKI
ICHINOHE SEIJI
ASAI MITSUO****(54) TONER EXTERIOR ADDITIVE FOR
ELECTROSTATIC CHARGE IMAGE
DEVELOPMENT****(57) Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an exterior additive for toner which does not generate reaction or interaction with an organic photoreceptor and thereby causes no deterioration and no cracking of the photoreceptor and which is excellent in fluidity and thereby does not generate adhesion of the toner onto the photoreceptor.

SOLUTION: A toner exterior additive for electrostatic charge image development is composed of spherical hydrophobic silica fine particles which satisfies the

conditions (i) and (ii) and in which average particle size of primary particles is 0.01 to 5 μ . (i) When silica based fine particles and an organic compound which is liquid at room temperature and has 1 to 40 F/m dielectric constant are blended at 1:5 weight ratio and are shaken, the silica based fine particles are uniformly dispersed in the organic compound; (ii) when methanol is evaporated with an evaporator under heating out of a dispersed liquid in which the silica based fine particles are dispersed in methanol and then the residue is held at 100°C for two hours, ratio of quantity of primary particle remaining as the primary particles to quantity of primary particle present at first is \geq 20%.

COPYRIGHT: (C)2000,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-330328

(P2000-330328A)

(43) 公開日 平成12年11月30日 (2000. 11. 30)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

サーチコード[®] (参考)

G 0 3 G 9/08

G 0 3 G 9/08

3 7 5

C 0 1 B 33/18

C 0 1 B 33/18

C

G 0 3 G 9/08

3 7 1

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平11-369311

(22) 出願日 平成11年12月27日 (1999. 12. 27)

(31) 優先権主張番号 特願平11-67178

(32) 優先日 平成11年3月12日 (1999. 3. 12)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000002060

信越化学工業株式会社

東京都千代田区大手町二丁目6番1号

(72) 発明者 工藤 宗夫

群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10

信越化学工業株式会社シリコン電子材料

技術研究所内

(72) 発明者 田中 正喜

東京都千代田区大手町二丁目6番1号 信

越化学工業株式会社内

(74) 代理人 100084308

弁理士 岩見谷 周志

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 静電荷像現像用トナー外添剤

(57) 【要約】

【課題】 有機感光体との反応や相互作用がないため感光体の変質や割れの原因とならず、また流動性が良好であるため感光体へのトナー付着が生じない、トナー用外添剤を提供すること。

【解決手段】 下記の条件 (i) および (i i) :

(i) 室温で液体であり、誘電率が1~40 F/mである有機化合物とシリカ系微粒子とを5対1の重量比で混合し振とうした際に、該シリカ系微粒子が前記有機化合物中に均一に分散する ;

(i i) 該シリカ系微粒子をメタノールに分散した分散液からメタノールをエバポレータで加熱下留去した後、100℃の温度で2時間保持した際に、1次粒子として残存する1次粒子量の当初存在した1次粒子量に対する比率が20%以上である ; を満たす、1次粒子の平均の粒子径が0.01~5ミクロンの球状の疎水性シリカ微粒子からなることを特徴とする静電荷像現像用トナー外添剤。

【特許請求の範囲】

【請求項1】下記の条件(i)および(ii)：

(i) 室温で液体であり、誘電率が $1 \sim 40 \text{ F/m}$ である有機化合物とシリカ系微粒子とを5対1の重量比で混合し振とうした際に、該シリカ系微粒子が前記有機化合物中に均一に分散する；

(ii) 該シリカ系微粒子をメタノールに分散した分散液からメタノールをエバポレータで加熱下留去した後、 100°C の温度で2時間保持した際に、1次粒子として残存する1次粒子量の当初存在した1次粒子量に対する比率が20%以上である；を満たす、1次粒子の平均の粒子径が $0.01 \sim 5 \mu\text{m}$ の球状の疎水性シリカ微粒子からなることを特徴とする静電荷像現像用トナー外添剤。

【請求項2】前記疎水性シリカ微粒子が、 SiO_2 単位からなる親水性シリカ微粒子表面に $\text{R}^2\text{SiO}_{3/2}$ 単位

(但し、 R^2 は置換又は非置換の炭素原子数 $1 \sim 20$ の1価炭化水素基)を導入する工程によって得られた疎水性シリカ微粒子表面に $\text{R}^1_3\text{SiO}_{1/2}$ 単位(但し、 R^1 は同一又は異種の置換又は非置換の炭素原子数 $1 \sim 6$ の1価炭化水素基)を導入することによって得られた疎水性シリカ微粒子である、請求項1に記載のトナー外添剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電子写真法、静電記録法等における静電荷像を現像するために使用する静電荷像現像用トナー外添剤に関する。高画質化のために用いる少粒径トナー用の外添剤に関する。

【0002】

【従来の技術】電子写真法等で使用する乾式現像剤は、結着樹脂中に着色剤を分散したトナーそのものを用いる一成分現像剤と、そのトナーにキャリアを混合した二成分現像剤とに大別でき、そしてこれらの現像剤を用いてコピー操作を行う場合、プロセス適合性を有するためには、現像剤が流動性、耐ケーキング性、定着性、帯電性、クリーニング性等に優れていることが必要である。そして特に、流動性、耐ケーキング性、定着性、クリーニング性を高めるために、無機微粒子をトナーに添加することがしばしば行われている。しかしながら、無機微粒子の分散性がトナー特性に大きな影響を与え、分散性が不均一な場合、流動性、耐ケーキング性、定着性に所望の特性が得られなかったり、クリーニング性が不十分になって、感光体上にトナー固着等が発生し、黒点状の画像欠陥が生じる原因となることがあった。これらの点を改善する目的で、無機微粒子の表面を疎水化処理したものが種々提案されている(特開昭46-5782、特開昭48-47345、特開昭48-47346)。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、より高画質化を図るために有機感光体を使用したり、より小粒

径のトナーを使用する場合には、上記の無機微粒子を使用したのでは十分な性能が得られなくなっている。有機感光体は無機感光体に比べてその表面が柔らかくかつ反応性が高くて寿命が短くなりやすい。したがって、このような有機感光体を用いた場合には、トナーに添加された無機微粒子によって感光体の変質や割れが生じ易い。また、トナーを小粒径にした場合には、通常用いられる粒子径のトナーと比較して粉体流動性が悪いので無機微粒子をより多量に添加使用しなければならなくなるが、その結果、無機微粒子が感光体へのトナー付着の原因となることがあった。そこで、本発明の課題は、有機感光体との反応や相互作用がないため感光体の変質や割れの原因とならず、また流動性が良好であるため感光体へのトナー付着が生じない、シリカ微粒子からなるトナー用外添剤を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記の課題を解決するため鋭意検討の結果、下記の条件(i)および(ii)：

(i) 室温で液体であり、誘電率が $1 \sim 40 \text{ F/m}$ である有機化合物とシリカ系微粒子とを5対1の重量比で混合し振とうした際に、該シリカ系微粒子が前記有機化合物中に均一に分散する；

(ii) 該シリカ系微粒子をメタノールに分散した分散液からメタノールをエバポレータで加熱下留去した後、 100°C の温度で2時間保持した際に、1次粒子として残存する1次粒子量の当初存在した1次粒子量に対する比率が20%以上である；を満たす、1次粒子の平均の粒子径が $0.01 \sim 5 \mu\text{m}$ の球状の疎水性シリカ微粒子からなることを特徴とする静電荷像現像用トナー外添剤がこの課題を解決することができることを見出した。

【0005】

【発明の実施の形態】本発明で用いる疎水性シリカ微粒子は、前記(i)および(ii)の条件を満たす、1次粒子の平均の粒子径が $0.01 \sim 5 \mu\text{m}$ の球状の疎水性シリカ微粒子である。この疎水性シリカ微粒子は、 SiO_2 単位からなる親水性シリカ微粒子表面に $\text{R}^2\text{SiO}_{3/2}$ 単位(但し、 R^2 は炭素原子数 $1 \sim 20$ の1価炭化水素基)を導入する工程によって得られた疎水性シリカ微粒子表面に $\text{R}^1_3\text{SiO}_{1/2}$ 単位(但し、 R^1 は同一または異種の炭素原子数 $1 \sim 6$ の1価炭化水素基)を導入することによって得られたものである。この疎水性シリカ微粒子のより具体的な製法の1例は以下の通りである。

【0006】一般式(I)： $\text{Si}(\text{OR}^3)_4$

(但し、 R^3 は同一または異種の炭素原子数 $1 \sim 6$ の1価炭化水素基)で示されるシラン化合物およびその加水分解縮合物から選択される1種または2種以上の化合物をメタノールやエタノールなどの親水性溶媒、水、並びにアンモニア、有機アミンなどの塩基性化合物の混合溶

液中で加水分解、縮合することによって親水性シリカ微粒子分散液を得る工程；得られた親水性シリカ微粒子分散液に水を添加し、親水性溶媒を留去し水性分散液に変換し、微粒子表面に残存するアルコキシ基を完全に加水分解する工程；このようにして処理された親水性シリカ微粒子水性分散液に、

一般式 (II) : $R^2Si(OR^4)_3$

(但し、 R^2 は炭素原子数1～20の1価炭化水素基、 R^4 は同一または異種の炭素原子数1～6の1価炭化水素基)で示されるシラン化合物およびその加水分解縮合物から選択される1種または2種以上の化合物を添加し親水性シリカ微粒子表面をコーティングし、疎水性シリカ微粒子を得る工程；該疎水性シリカ微粒子水性分散液にケトン系溶媒を添加し水を留去し疎水性シリカ微粒子ケトン系溶媒分散液に変換する工程；並びに、該疎水性シリカ微粒子ケトン系溶媒分散液に、

一般式 (III) : $R^1_3SiNHSiR^1_3$

(但し、 R^1 は同一または異種の炭素原子数1～6の1価炭化水素基)で示されるシラザン化合物、および

一般式 (IV) : R^1_3SiX

(但し、 R^1 は一般式 (III) に同じ、 X はOH基または加水分解性基)で示されるシラン化合物から選ばれる化合物を添加し、反応させてシリカ微粒子表面に残存するシラノール基をトリアルキルシリル化しさらに高度に疎水化する工程によって得られる。

【0007】一般式 (I) で示される4官能性シラン化合物の具体例としては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトラブトキシシラン等のテトラアルコキシシランが挙げられる。また、一般式 (I) で示される4官能性シラン化合物の部分加水分解縮合物の具体例としては、メチルシリケート、エチルシリケート等が挙げられる。

【0008】親水性有機溶媒は一般式 (I) の化合物またはその部分加水分解縮合物および水を溶解するものであれば特に制限はなく、アルコール類、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、酢酸セロソルブ等のセロソルブ類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、ジオキサン、テトラヒドロフラン等のエーテル類等が挙げられ、好ましくはアルコール類が良い。アルコール類としては、一般式 (V) :

R^6OH (V)

(但し、 R^6 は炭素原子数1～6の一価炭化水素基)で示されるアルコール溶媒が挙げられ、具体例としては、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール等が挙げられる。アルコールの炭素原子数が増すと生成するシリカ微粒子の粒子径が大きくなるため目的とするシリカ微粒子の粒径によりアルコールの種類を選択することが望ましい。

【0009】また、上記の塩基性化合物としてはアンモニア、ジメチルアミン、ジエチルアミン等が挙げられ、

好ましくはアンモニアである。これら塩基性化合物は水に所要量溶解したのち、得られた水溶液(塩基性の水)を親水性有機溶媒と混合すればよい。

【0010】このとき使用される水の量は一般式 (I) のシラン化合物またはその部分加水分解縮合物のアルコキシ基1モルに対して0.5～5モルであることが好ましく、水と親水性有機溶媒の比率は重量比で0.5～10であることが好ましく、塩基性化合物の量は一般式 (I) のシラン化合物またはその部分加水分解縮合物のアルコキシ基1モルに対して0.01～1モルであることが好ましい。

【0011】一般式 (I) の4官能性シラン化合物等の加水分解、縮合は塩基性化合物を含む親水性有機溶媒と水の混合物中へ一般式 (I) の4官能性シラン化合物を滴下する周知の方法によって行われる。シリカ微粒子混合溶液分散液の分散媒を水に変換するには、例えば、該分散液に水を添加し親水性有機溶媒を留去する操作(必要に応じてこの操作を繰り返す)により行うことができる。このときに添加される水量は、使用した親水性有機溶媒および生成したアルコール量の合計に対して重量比で0.5～2倍量、好ましくはほぼ1倍量用いるのが良い。

【0012】一般式 (II) で示される3官能性シラン化合物の具体例としては、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、 n -プロピルトリメトキシシラン、 n -プロピルトリエトキシシラン、 i -プロピルトリメトキシシラン、 i -プロピルトリエトキシシラン、ブチルトリメトキシシラン、ブチルトリエトキシシラン、ヘキシルトリメトキシシラン、トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、ヘプタデカフルオロデシルトリメトキシシラン等のトリアルコキシシランが挙げられ、また、これらの部分加水分解縮合物を用いても良い。

【0013】一般式 (II) で示される3官能性シラン化合物の添加量は、使用された親水性シリカ微粒子の SiO_2 単位1モル当り1～0.001モル、好ましくは0.1～0.01モル用いるのが良い。

【0014】疎水性シリカ微粒子水性分散液の分散媒をケトン系溶媒に変換する工程では、該分散液にケトン系溶媒を添加し水を留去する操作(必要に応じてこの操作を繰り返す)が行われる。このとき添加されるケトン系溶媒量は、使用した親水性シリカ微粒子に対して重量比で0.5～5倍量、好ましくは1～2倍量用いるのが良い。ここで用いられるケトン系溶媒の具体例としては、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセチルアセトン等が挙げられ、好ましくはメチルイソブチルケトンが良い。

【0015】一般式 (III) で示されるシラザン化合物の具体例としては、ヘキサメチルジシラザンが挙げら

れ、一般式 (IV) で示される 1 官能性シラン化合物の具体例としては、トリメチルシラノール、トリエチルシラノール等のモノシラノール化合物、トリメチルクロロシラン、トリエチルクロロシラン等のモノクロロシラン、トリメチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン等のモノアルコキシシラン、トリメチルシリルジメチルアミン、トリメチルシリルジエチルアミン等のモノアミノシラン、トリメチルアセトキシシラン等のモノアシロキシシランが挙げられる。

【0016】これらの使用量は、使用した親水性シリカ微粒子の SiO_2 単位 1 モルに対して 0.1~0.5 モル、好ましくは 0.2~0.3 モル用いるのがよい。このようにして製造された疎水性シリカ系微粒子は、常法によって粉体として得ることができる。

【0017】本発明で用いる疎水性シリカ系微粒子は、表面が高度に疎水化されシラノール基等の反応性基が残存せず、また、高分散性、低凝集性で流動性が良いため本発明の目的、効果に良好な結果を与えるものである。この微粒子の粒子径は、現像剤の流動性、耐ケーキング性及び定着性を良好にし、感光体への悪影響を低減する観点から、0.01~5 μm であり、好ましくは 0.05~0.5 μm である。粒径が 0.01 μm より小さいと凝集により現像剤の流動性、耐ケーキング性、定着性が得られず、5 μm を越えると感光体の変性、削れ、トナーへの付着性の低下といった不利を生ずる。また、この微粒子は、必要に応じて種々のシランカップリング剤、ジメチルジメトキシシラン等のシラン類、ジメチルシリコーン等のシリコーン類でさらに表面処理をされていてもよい。

【0018】このトナー外添剤の配合量は、通常、トナー 100 重量部に対して、0.01~20 重量部が好ましく、さらに好ましくは 0.1~5 重量部である。配合量が少なすぎると、トナーへの付着量が少なく十分な流動性が得られず、多すぎるとトナーの帯電性に悪影響を及ぼすばかりでなく経済的にも不利である。

【0019】上記のトナー外添剤が添加されるトナー粒子としては、結着樹脂と着色剤を主成分として構成される公知のものが使用できる。また、必要に応じて帯電制御剤が添加されていてもよい。

【0020】本発明のトナー外添剤が添加された正電荷像現像用トナーは、一成分現像剤として使用できるが、また、それをキャリアと混合して二成分現像剤として使用することもできる。二成分現像剤として使用する場合においては、上記トナー外添剤は予めトナー粒子に添加せず、トナーとキャリアの混合時に添加してトナーの表面被覆を行ってもよい。キャリアとしては、鉄粉等、あるいはそれらの表面に樹脂コーティングされた公知のものが使用される。

【0021】

【実施例】以下、実施例および比較例を示して本発明を

具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。

ー実施例 1ー

〔球状疎水性シリカ微粒子の合成〕

(1) 攪拌機、滴下ロート、温度計を備えた 3 リットルのガラス製反応器にメタノール 623.7 g、水 41.4 g、28% アンモニア水 49.8 g を添加して混合した。この溶液を 35℃ に調整し、攪拌しながらテトラメトキシシラン 1163.7 g および 5.4% アンモニア水 418.1 g を同時に添加開始し、前者は 6 時間、そして後者は 4 時間かけて滴下した。テトラメトキシシラン滴下後も 0.5 時間攪拌を続け加水分解を行いシリカ微粒子の懸濁液を得た。ガラス製反応器にエステルアダプターと冷却管を取り付け、60~70℃ に加熱しメタノール 1132 g を留去したところで水 1200 g を添加し、次いでさらに 70~90℃ に加熱しメタノール 273 g を留去し、シリカ微粒子の水性懸濁液を得た。

(2) この水性懸濁液に室温でメチルトリメトキシシラン 11.6 g (テトラメトキシシランに対してモル比で 0.1 相当量) を 0.5 時間かけて滴下し、滴下後も 12 時間攪拌しシリカ微粒子表面の処理を行った。

(3) こうして得られた分散液にメチルイソブチルケトン 1440 g を添加した後、80~110℃ に加熱しメタノール水を 7 時間かけて留去した。得られた分散液に室温でヘキサメチルジシラザン 357.6 g を添加し 120℃ に加熱し 3 時間反応させ、シリカ微粒子をトリメチルシリル化した。その後溶媒を減圧下で留去して平均粒子径 0.12 ミクロンの球状疎水性シリカ微粒子 477 g を得た。

【0022】〔外溶剤混合トナーの作製〕Tg 60℃、軟化点 110℃ のポリエステル樹脂 96 重量部と色剤としてカーミン 6BC (住化カラー(株)製) 4 重量部を溶融混練、粉碎、分級後、平均粒径 7 ミクロンのトナーを得た。このトナー 40 g に上記球状疎水性シリカ微粒子 1 g をサンプルミルにて混合し外添剤混合トナーを得た。これを用いて以下の方法で凝集度を評価した。

【0023】〔凝集度〕凝集度は粉体の流動性を表す値で、ホソカワミクロン株式会社製のパウダーテストと 200、100 及び 60 メッシュのふるいをこの順序で下から重ねた三段のふるいを用いて測定した。測定手段としては、5 g のトナーからなる粉体を三段ふるいの上段の 60 メッシュのふるいの上にのせ、パウダーテストに 2.5 V の電圧を印加して 15 秒間三段ふるいを振動させ、60 メッシュのふるいに残留した粉体重量 a (g) と、100 メッシュのふるいに残留した粉体重量 b (g) と、200 メッシュのふるいに残留した粉体重量 c (g) とから下式によって凝集度を算出する。

凝集度 (%) : $(a + b \times 0.6 + c \times 0.2) \times 100 / 5$

凝集度が小さいほど流動性が良好で、凝集度が大きいほど

ど流動性が不良であると評価できる。その結果、凝集度は3で流動性は良好であった。さらに、下記方法にて感光体へのトナー付着評価を行った。

【0024】〔感光体へのトナー付着評価〕外添剤混合トナーと、平均粒子径50ミクロンのフェライトコアをパーフロロアルキルアクリレート樹脂とアクリル樹脂をポリブレントしたポリマーでコートしたキャリアとを、トナーコンテンツ8重量%で用意した。これを、有機感光体を用いたプリンターの二成分改造現像機に入れ、30,000枚のプリントテストを実施した。このとき、感光体へのトナーの付着は、全ベタ画像での白抜けとして感知できる。その結果、白抜けは感知されず、有機感光体へのトナー付着は認められなかった。

【0025】－実施例2－

球状疎水性シリカ微粒子の合成の際にテトラメトキシシランの加水分解温度を35℃の代りに20℃とした以外は実施例1と同様にして平均粒子径0.30ミクロンの球状疎水性シリカ微粒子467gを得た。これを用いて実施例1と同様にして、外添剤混合トナーを得、凝集度および感光体へのトナー付着を評価した。その結果、凝集度は4で流動性良好であり、白抜けは感知されなかった。

－実施例3－

球状疎水性シリカ微粒子の合成の際にテトラメトキシシランの加水分解温度を35℃の代りに40℃とした以外は実施例1と同様にして平均粒子径0.09ミクロンの球状疎水性シリカ微粒子469gを得た。これを用いて実施例1と同様にして外添剤混合トナーを得、凝集度および感光体へのトナー付着を評価した。その結果、凝集度は5で流動性良好であり、白抜けは感知されなかつ

*た。

【0026】－比較例1－

実施例1で得た球状疎水性シリカ微粒子の代わりにフュームドシリカを疎水処理したアエロジルR972（日本アエロジル(株)製）を用いた以外は実施例1と同様にして外添剤混合トナーを得た。これについて実施例1と同様に凝集度および感光体へのトナー付着を評価した。その結果、凝集度は43で流動性不良であり、白抜けが多かった。

10 ー比較例2－

実施例1で得た球状疎水性シリカ微粒子の代わりに平均粒子径0.3ミクロンの高純度球状アモルファスシリカであるアドマファインSO-22R（商品名、アドマテック社製）を用いた以外は実施例1と同様にして外添剤混合トナーを得た。これについて実施例1と同様に凝集度および感光体へのトナー付着を評価した。その結果、凝集度は56で流動性不良であり、白抜けが多かった。

ー比較例3－

20 実施例1の球状疎水性シリカ微粒子を添加しない以外は実施例1と同様にしてトナーを得た。これについて実施例1と同様に凝集度および感光体へのトナー付着を評価した。その結果、凝集度は97で流動性不良であり、白抜けが多かった。

【0027】

【発明の効果】本発明の静電荷像現像用トナー外添剤により、現像剤の流動性、耐ケーキング性、定着性、クリーニング性を高めるばかりでなく、感光体の変質や削れが生じず、また、感光体へのトナー付着が生じないといった効果が得られる。

*30

フロントページの続き

(72)発明者 坂詰 功晃

東京都千代田区大手町二丁目6番1号 信越化学工業株式会社内

(72)発明者 一戸 省二

群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10
信越化学工業株式会社シリコン電子材料
技術研究所内

(72)発明者 浅井 光雄

群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10
信越化学工業株式会社シリコン電子材料
技術研究所内